

Herstellung wasserstoffdurchlässiger V-, Nb- und Ta-Folien mit Hilfe der UHV-Bedampfungstechnik

N. Boes und H. Züchner

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

(Z. Naturforsch. **31 a**, 754–759 [1976]; eingegangen am 8. April 1976)

Preparation of Hydrogen Permeable Foils of V, Nb and Ta by Means of Ultra High Vacuum Techniques

A new sample preparation method for eliminating the hydrogen impermeable oxide surface layers of base metals like V, Nb and Ta is described.

Applying UHV-techniques the metal foils are heated inductively and subsequently coated with a thin metallic Pd-film. By this method the metals are cleaned, at the same time annealed, and protected successfully against the formation of new passive layers, as is shown by x-rays, SIMS, and AES investigations.

Einleitung

Der Eintritt von Wasserstoff durch Metalloberflächen ins Metall ist bei unvorbehandelten Metallen grundsätzlich gehemmt. Beim Palladium und seinen Legierungen mit anderen Edemetallen lassen sich solche Durchtrittshemmungen in einfacher Weise durch eine Oberflächenaktivierung im Sinne einer Wasserstoff-Übertragungskatalyse – z. B. durch einen Überzug mit feinverteiltem Pd-Mohr^{1,2} – erfolgreich ausschalten, nicht jedoch bei den unedlen Vb-Metallen (V, Nb und Ta), die stets mit dichten und festhaftenden Deckschichten (insbesondere Oxiden) überzogen sind. Diese Passivschichten verhindern nahezu völlig den Wasserstoff-Eintritt in das Metall. Aus diesem Grunde können mit Diffusionsmeßverfahren, bei denen der Wasserstoff Phasengrenzen passieren muß (Gas-Metall, Elektrolytlösung-Metall), auch bei erhöhten Temperaturen keine zuverlässigen Diffusionsdaten erhalten werden.

In der vorliegenden Untersuchung wurde ein Probenpräparationsverfahren entwickelt mit dem Ziel, einen nahezu ungehinderten Durchtritt von Wasserstoff durch Metalloberflächen der Vb-Metalle (V, Nb und Ta) zu erreichen, so daß an diesen Metallen gasvolumetrische und vor allem elektrochemische* Diffusions- und Löslichkeits-Meßverfahren für Wasserstoff erfolgreich angewendet werden können^{3–5}.

Bei diesem Präparationsverfahren werden die Hemm(Oxid)-Schichten durch Ausheizen der Metalle

unter UHV-Bedingungen abgebaut. Ihre Neuausbildung wird durch einen beidseitig im UHV aufgedampften dünnen wasserstoffdurchlässigen Palladium-Schutzfilm verhindert, wie durch SIMS- und AES-Untersuchungen gezeigt werden kann.

Ausheiz- und Bedampfungseinrichtung

Um die zum Ausheizen und beidseitigen Bedampfen der Metallproben notwendigen Arbeitsgänge unter UHV-Bedingungen ausführen zu können, wurde eine Reihe eigens zu diesem Zweck konstruierter Zusatzeinrichtungen in den Rezipienten einer Standard-UHV-Anlage (Fa. VARIAN, Typ VT 321) eingebaut (Abbildung 1).

Den größten Raum im Rezipienten nimmt ein an einer Seite (zur Induktorspule) abgeflachter Hohlzylinder (16) ein, der an drei Stützstreben (17) in der UHV-Anlage gehalten wird. In zwei am Deckel dieses Zylinders befestigten Kugellagern wird die Drehachse [Schraubenwelle (7)] geführt, auf die der Probenhalter (8) geschraubt ist. Dieser kann an wiederum drehbaren Achsen (11) insgesamt fünf Proben (13) in Form von Kreisscheiben mit einem Durchmesser von 3 cm aufnehmen, die an einer Klemmlasche (12) befestigt sind. Bei Antrieb der Welle (7) über eine Drehdurchführung mittels einer Stahlkette (6) wird der Probenhalter mit der Achse (in horizontaler Ebene) gedreht, so daß die Proben in die Induktorspule (14) (zum Ausheizen) bzw. über den Zylinder (zum Bedampfen) geschwenkt werden können.

Durch Einrasten eines Arretierhebels (4) in einen an den Probenhaltern gekoppelten Lamellen-Zahnkranz (5) ist die Drehung des Probenhalters mit der Drehachse gesperrt, jedoch wird er bei weiterem

* Elektrochemische Meßverfahren sind bei der Untersuchung der Vb-Metalle in diesem Fall vorzuziehen, da nur sie es gestatten, auch bei normalen Temperaturen im Bereich ideal verdünnter Lösungen zu messen, d. h. die den kleinen H-Konzentrationen entsprechenden extrem niedrigen Wasserstoff-Drucke zu bestimmen ($<10^{-10}$ Torr).





Abb. 2. Mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche einer nicht vorbehandelten (a), einer im UHV ausgeheizten (b) und einer im UHV ausgeheizten und mit Pd bedampften Ta-Folie (c).

Antrieb der Drehwelle am Gewinde dieser Achse hoch bzw. abwärts geschraubt, d. h., es ist möglich, die Proben (vertikal) in der Höhe zu verstellen [zum Wenden erforderlich (s. u.)]. Der Arretierhebel wird ein- bzw. ausgerastet durch einen Stift (2), der an einer – über eine magnetische Drehdurchführung – drehbaren Abschirmblende (1) befestigt ist. Diese Blende ist zugleich vor das Schauglas des Rezipienten zu drehen, um es während des Ausheizens der Proben vor zu starker Wärmeabstrahlung zu schützen.

Die einzelnen Proben sind induktiv in einer wasserstoffdurchflossenen Induktorspule aus Kupferrohr (14) auszuheizen. Diese über eine HF-Durchführung an einen HF-Generator (750 kHz, 8 kW, Fa. Elphiac-HWG, Reichenbach-Fils) angeschlossene Spule ist nach innen hin (jeweils in beiden Hälften) konisch verlaufend gewickelt, um bei den flächenhaft ausgedehnten kreisrunden Proben die induktive Kopplung zur Mitte der Proben zu vergrößern. Proben einer Stärke von 0,2 – 1,0 mm werden auf diese Weise homogen ausgeheizt, während dünnere Folien sich nur annähernd homogen ausheizen lassen, da die Wärmeableitung vom Rand zur Mitte der Proben zu gering ist.

Zur Bedampfung werden die Proben über die im Deckel des Zylinders ausgefrästen Löcher (15) (insgesamt 5) gedreht. Aus den sich ca. 30 cm unterhalb des Deckels befindlichen Korund-Tiegeln (18), die mit Wolfram-Heizspiralen (20) umwickelt sind, kann das Pd (Reinheitsgrad $\geq 99,99\%$) verdampft werden.

Eine *beidseitige* Bedampfung ist dadurch möglich, daß die Proben in der Anlage um 180° gewendet werden können, indem das Schneckengewinde (10) des Probenarms (11) auf einen auf dem Zylinder-

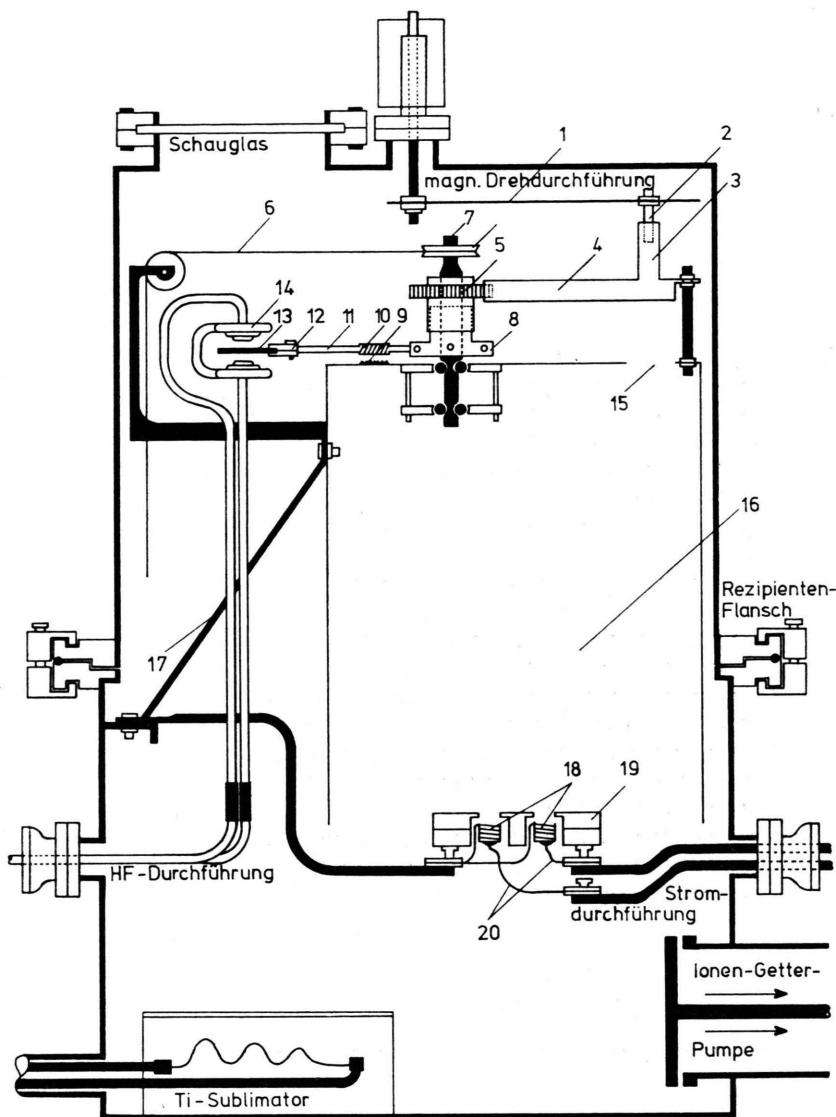


Abb. 1. Schnitt durch den UHV-Rezipienten.

deckel befindlichen Zahnkranz (9) gesenkt wird (eingerasteter Arretierhebel), so daß bei weiterem horizontalen Drehen des Probenhalters (ausgerasteter Arretierhebel) die Proben um den Probenarm (11) gedreht werden und erneut über die Ausfräsungen im Zylinderdeckel zum Bedampfen gesetzt werden können.

Die Verdampfertiegel sind durch eine Korundplatte mit kleinen Öffnungen (19) so abgedeckt, daß eventuell mitverdampfendes Wolfram der Glühspirale (20) nicht die sauberen Proben erreichen kann.

Probenpräparation

Vor jeder Beschickung der UHV-Anlage wurden die Proben und das Aufdampf-Palladium mit Aceton (p. a.) in einem Ultraschallbad gereinigt und nach Schließen der Anlage bei einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-8}$ Torr vorgeglüht. Bei einer Temperatur von 270°C wurde anschließend die gesamte UHV-Anlage für 24 Stunden ausgeheizt. Nach dem Abkühlen stellte sich ein Druck von $\lesssim 3 \cdot 10^{-10}$ Torr ein. Dieser Druck wurde mit einem Ionisationsmanometer (VARIAN) gemessen.

Die Proben wurden einzeln durch Eindrehen in die Induktorspule über einen Zeitraum von jeweils etwa 3 Stunden ausgeheizt. Mit Proben aus Ta oder Nb konnten bei einem Druck von besser als $2 \cdot 10^{-9}$ Torr Ausheiztemperaturen oberhalb von 2000°C erreicht werden. Die Temperatur der Proben wurde mit einem Pyrometer gemessen, welches zuvor durch das Schauglas des Rezipienten mit einer Wolfram-Bandlampe geeicht worden war.

Direkt nach dem Ausheizen und Abkühlen wurden die Proben zur Bedampfung über die Löcher des Zylinders gedreht. Während der Bedampfung wurde das Palladium in den Tiegeln für einige Minuten schmelzflüssig gehalten. In dieser Zeit überzogen sich die Proben mit einem Pd-Film, dessen Schichtdicke im Mittel bei verschiedenen Aufdampfprozessen ca. 800\AA betrug. Diese Schichtdicke wurde gravimetrisch über die Gewichtszunahme eines über eine definierte Fläche mitbedampften sehr dünnen Deckgläschens bestimmt, das sich ebenfalls über der Aussparung im Zylinderdeckel befand.

Oberflächenanalyse der präparierten Metallproben

Die Beschaffenheit der Metallproben haben wir mit Hilfe von Mikroskop-, Röntgenbeugungs-, SIMS- und AES-Aufnahmen näher untersucht.

In Abb. 2* sind mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche von drei Ta-Folien einander gegenübergestellt. Teil a zeigt eine nicht vorbehandelte gewalzte Ta-Folie vor dem Einsetzen in die UHV-Anlage. Es sind nur Walz- und Schleifspuren zu erkennen. Wird diese Probe in der UHV-Anlage ausgeheizt, so bilden sich sehr deutlich Korngrenzen heraus (Teil b), d. h., es treten Ta-Körner mit einem Durchmesser von einigen hundert μm auf (thermische Ätzung). Wird diese Probe noch mit Pd bedampft, so bleibt die Korngröße der Tantal-Unterlage im Pd noch erhalten (Teil c), insgesamt allerdings

erscheint die Oberfläche der Probe etwas geglättet. Beim Niob zeigen sich ebenfalls recht deutlich Körner mit nahezu gleichem Durchmesser, während analoge Aufnahmen vom Vanadin Körner mit einem um den Faktor 10 größeren Durchmesser erkennen lassen. In jedem Fall bleiben nach dem Bedampfen die Korngrenzen der jeweiligen Unterlage auch im Pd erhalten, ohne daß zusätzliche Korngrenzen im Pd-Film auftreten.

Vergleichende Röntgen-Beugungsaufnahmen⁺ zeigen ebenfalls recht deutlich die Veränderungen des Metallgefüges durch den Ausheizprozeß. Beim Ausglühen vergrößern sich nicht nur die Kristallite, sondern es werden gleichzeitig auch die oxidischen Deckschichten abgebaut (s. u.); die Röntgen-Beugungslinien sind nach dem Ausheizen der Proben wesentlich schärfer und intensitätsstärker. Zugleich beobachtet man eine bevorzugte Orientierung der Kristallite: beim Ta und Nb zeigt sich nach gutem Ausheizen eine sehr starke Erhöhung der Intensität des (222)-Reflexes gegenüber allen anderen zum größten Teil völlig verschwindenden Reflexen, d. h. eine Ausrichtung der (111)-Fläche parallel zur makroskopischen Oberfläche der Probe. Zwar beobachtet man beim Vanadin in Einzelfällen auch eine bevorzugte (111)-Flächenorientierung, doch wird bei der Mehrzahl der Proben ausschließlich der (200)-Reflex beobachtet.

In Abb. 3a sind für reines, im UHV ausgeheiztes Vanadin (Korndurchmesser einige Millimeter) die im Beugungsspektrum zwischen $\Theta = 18^\circ$ und $\Theta = 82^\circ$ mit einer Cu-Röhre⁺⁺ erhaltenen Röntgen-Beugungsreflexe aufgezeichnet (Schrittweite $1/100$ Grad und jeweils 4 s Zählzeit). Es treten nur (200)- bzw. (400)-Reflexe auf. In der deutlichen Aufspaltung in α_1 - und α_2 -Linie dokumentiert sich die außerordentlich hohe Reinheit und gute Kristallinität der Probe bzw. der im Röntgen-Strahl befindlichen großkristallinen Bereiche.

In der Abb. 3b ist zum Vergleich das Spektrum einer ausgeheizten und mit Pd bedampften V-Probe zu sehen (Zählzeit 10 s). Neben den durch den Metallüberzug stark geschwächten, dennoch sehr scharfen (200)-Peaks des Vanadins treten breitere Pd-Linien auf, und zwar wiederum *nur* die (200)-

* Abbildung 2 auf Tafel S. 754b.

⁺ Diese Aufnahmen wurden mit einer Röntgen-Diffraktometer-Anlage mit Proportionalzählrohr (MZ III, Fa. Seifert, Ahrensburg) durchgeführt.

⁺⁺ Da die Cu-Röntgen-Röhre von der Herstellung her geringe Mengen Eisen enthält, sind auch Reflexe der Eisenstrahlung an der (100)-Fläche des Vanadins zu beobachten.

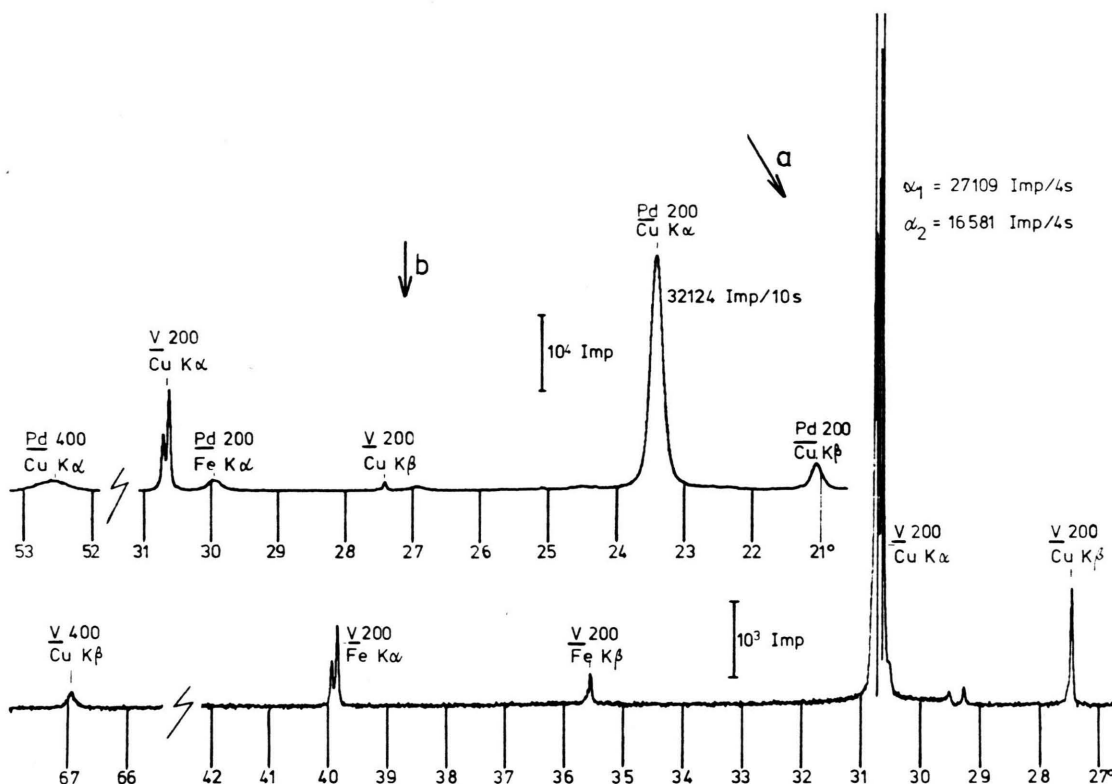


Abb. 3. Röntgen-Beugungsspektrum einer reinen V- und einer mit Pd bedampften V-Folie.

Reflexe des kfz-Palladiums. Die Gitterkonstante dieses Palladiums stimmt zwar mit der an kompaktem Pd-Blech gemessenen überein, doch wird in Abb. 3 b die Verbreiterung der Pd-Linien – im Vergleich zu den Vanadin-Linien – deutlich, die zum überwiegenden Teil auf die sehr geringe Dicke der Pd-Schicht (ca. 200 ML) zurückzuführen ist. Aus dieser Reflexverbreiterung gegenüber der instrumentellen Linienverbreiterung läßt sich die Dicke der Pd-Schicht nach einer von Scherrer aufgestellten Beziehung erhalten. Auf Grund der zusätzlichen Einflüsse der Verzerrungen in der dünnen Schicht auf die Linienverbreiterung stimmen die so ermittelten Schichtdicken allerdings nur annähernd mit den aus der Messung der Gewichtszunahme eines mitbedampften dünnen Deckgläschens ermittelten überein.

Um detaillierte Aussagen über das Vorhandensein restlicher Passivschichten (Oxidschichten) und insbesondere über die Zusammensetzung des Übergangsbereiches zwischen Pd und Unterlage (V, Nb bzw. Ta) zu erhalten, wurden vergleichende Analysen nichtvorbehandelter und bedampfter Proben mit

Hilfe der Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS) und der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) an einer Ta- bzw. Nb-Probe durchgeführt **. Über die Durchführung und Diskussion der SIMS-Untersuchungen ist an anderer Stelle ausführlich berichtet worden⁶, so daß hier nur die wichtigsten Zusammenhänge noch einmal dargestellt werden sollen.

In Abb. 4 sind die auf die Ta⁺-Ionenemission normierten relativen Intensitäten der Sekundärionen des Tantal und seiner Verbindungen mit Sauerstoff und Kohlenstoff für jeweils eine nicht vorbehandelte Ta-Probe (a), eine im UHV ausgeheizte (b) und eine ausgeheizte und anschließend mit Pd bedampfte Ta-Probe (c) einander gegenübergestellt. Die zu diesem Bild gehörigen SIMS-Spektren sind bei kleinen Primär-Ionenstromdichten nach Abbau von ca. 60 Monolagen des Tantal (bei Probe c nach Abbau

** Die SIMS- und AES-Analysen wurden im Applikationslabor der Firma Balzers durchgeführt. Wir danken der Firma Balzers für die Hilfsbereitschaft und die freundliche Unterstützung.

der Pd-Schicht und weiteren 60 Monolagen der Ta-Schicht) aufgenommen worden (statische Messung).

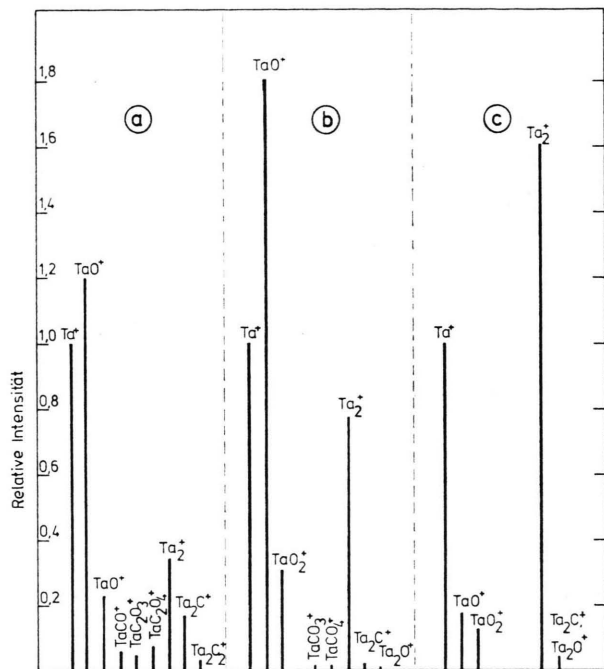


Abb. 4. Relative Intensitäten Ta-spezifischer Sekundär-Ionen für die Proben (a) und (b) nach Abbau von ca. 60 ML, für Probe (c) nach Abbau der Pd-Schicht und weiteren 60 ML des darunter liegenden Tantal.

Die auf die Ta^+ -Emission bezogene geringe relative TaO^+ -Intensität der Probe (c) im Vergleich zu den Proben (a) und (b) und die um den Faktor 10 geringere absolute Intensität, die aufgrund der Normierung in diesem Bild nicht zum Ausdruck kommt, zeigen den geringen Sauerstoff-Gehalt der Probe (c) an. Durch die starke Ta_2^+ -Emission im Vergleich zur TaO^+ -Emission wird die hohe Reinheit (geringe Verunreinigung durch Sauerstoff) der Probe (c) besonders deutlich, da mit abnehmendem Sauerstoff-Gehalt die Wahrscheinlichkeit steigt, zwei benachbarte Ta-Atome in der Metalloberfläche anzutreffen, und damit ihre Ionisierungswahrscheinlichkeit, d. h., die Intensität der Ta_2^+ -Emission zunimmt. Das Intensitätsverhältnis TaO^+/Ta_2^+ ändert sich von 3,6 in Probe (a) über 2,5 in Probe (b) auf 0,1 in Probe (c).

Die dynamischen SIMS-Messungen während des kontinuierlichen Schichtenabbaues durch Ar^+ -Sputtering zeigen, daß bei einer nach dem Ausheizen wie-

der der Luft ausgesetzten Probe sich Sauerstoff in den Oberflächenschichten (ca. 20 ML bei dieser Probe) stark anreichert, während Kohlenstoff kaum wieder auftritt. Ist die Probe jedoch (im UHV) mit einem Pd-Schutzfilm überzogen worden, so kann keine Anreicherung von Sauerstoff im Übergangsbereich Pd/Ta-Unterlage festgestellt werden.

Einen weiteren analytischen Beweis dafür, daß der Pd-Überzug die Neuausbildung der oxidischen Deckschichten verhindert, liefern AES-Dünnschichtanalysen. Bei diesem Verfahren wird bei kontinuierlichem Schichtenabbau durch Ar^+ -Sputtering die Amplitude der AES-Peaks einzelner Elemente – und damit ihre Konzentration – als Funktion der Abbauezeit (Schichttiefe) gemessen. In Abb. 5 sind die Amplituden der Auger-Linien für Pd, Nb und O beim Schichtenabbau einer ausgeheizten und mit Pd bedampften Nb-Folie als Funktion der Abbauezeit wiedergegeben. Im Übergangsbereich Pd \rightarrow Nb zeigt sich keine Andeutung eines Maximums der Sauerstoff-Konzentration; vielmehr verläuft die Sauerstoff-Kurve monoton ansteigend entsprechend der Tatsache, daß der Sauerstoff-Gehalt im Nb größer ist als im Pd.

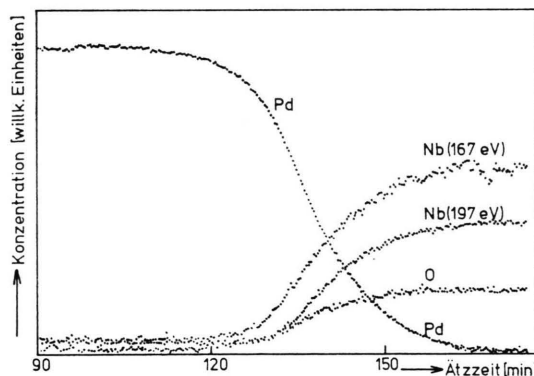


Abb. 5. AES-Dünnschicht-Analyse einer mit Pd bedampften Nb-Probe im UHV gereinigten Nb-Probe.

Tiefenprofile dieser Art ermöglichen Angaben über die Dicke der Übergangsschicht vom Pd zur Unterlage (V, Nb bzw. Ta). Da diese Schicht die Ursache einer restlichen Hemmung für den Wasserstoff-Durchtritt darstellen könnte – Oxidschichten kommen dafür nach den Ergebnissen der SIMS- und AES-Analysen nicht infrage – sollen weitere Untersuchungen gerade dieser Schichten in naher Zukunft erfolgen.

Die mit Hilfe der SIMS- und AES-Methode an den sandwich-Proben erhaltenen Befunde lassen sich durch Wasserstoff-Diffusionsmessungen mit Einschluß eines Phasenüberganges (Elektrolytlösung-Metall) erhärten: eine ausgeheizte Probe aus V, Nb oder Ta zeigt sich bei Permeationsversuchen für Wasserstoff undurchlässig, die zusätzlich mit Pd

überzogene Probe ist für Wasserstoff dagegen sehr gut durchlässig. Hierüber wird in ⁷ berichtet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Bereitstellung der für diese Arbeiten erforderlichen Großgeräte (UHV-Anlage, Röntgen-Diffraktometer, HF-Generator).

¹ E. Wicke u. A. Küssner, Z. physik. Chem. N.F. **24**, 152 [1960].

² A. Küssner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **66**, 675 [1962].

³ N. Boes u. H. Züchner, Phys. Stat. Sol. (a) **17**, K 111 [1973].

⁴ H. Züchner u. N. Boes, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **76**, 783 [1972].

⁵ N. Boes, Dissertation, Münster 1974.

⁶ H. Züchner u. N. Boes, Z. physik. Chem. N.F. **93**, 65 [1974].

⁷ N. Boes u. H. Züchner, Z. Naturforsch. **31 a**, 760 [1976]; nachfolgende Arbeit.